



TITLE:

アルカリ沃化物におけるホット励起子スペクトル(V. 励起子の格子緩和と欠陥生成,強結合電子・格子系の動的物性,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

西村, 仁

CITATION:

西村, 仁. アルカリ沃化物におけるホット励起子スペクトル(V. 励起子の格子緩和と欠陥生成,強結合電子・格子系の動的物性,科研費研究会報告). 物性研究 1982, 38(2): A53-A55

ISSUE DATE:

1982-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90594>

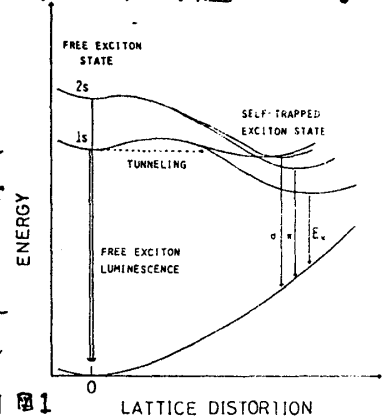
RIGHT:

アルカリハライド物におけるホット励起子スペクトル

大阪市立大学 工学部 西村 仁

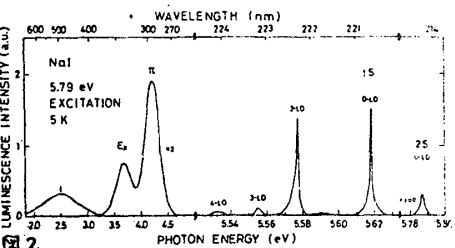
アルカリハライドにおける励起子は自由に動き回る自由状態と、自らが引き起した強い格子歪に束縛されて殆んど動けなくなった自己束縛状態(STE)とが共存し、両者はポテンシャル障壁で隔てられている(図1)。その結果、①鋭い(半値幅 ~ 1 meV)自由励起子発光、②中の広い(~ 400 meV) STE発光、③励起子拡散、エネルギー伝達による結晶中の不純物発光が観測出来る(図2)。自由励起子発光には $n=1$ (1s), $n=2$ (2s) π - π^* シリーズに対応する発光があり、それにLOフォノンサイドバンドが附随している。

一方STE発光には、 σ , π , E_x 発光がある。アルカリハライドにおける1s自由励起子の動的過程は上記発光を伴う消滅過程の和で決定され、自由励起子の寿命の逆数は $1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_t + 1/\tau_{th} + 1/\tau_{tr} + 1/\tau_g$ で表わされる。 $1/\tau_r$ は輻射消滅の確率、 $1/\tau_t$, $1/\tau_{th}$ はポテンシャル障壁をトンネル及び熱活性化過程で通り、自己束縛化する確率; $1/\tau_{th} = \nu \exp(-E/k_B T)$, E はポテンシャル障壁、 $1/\tau_{tr}$ は励起子拡散により不純物へエネルギーを伝達して消滅する確率、 $1/\tau_g$ は非輻射消滅過程の確率;但しこの過程はアルカリハライド物では全発光の量子収量がほぼ1であるので、無視する。1s自由

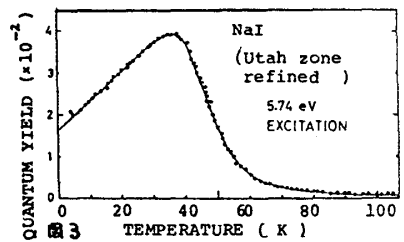


由励起子発光の量子収量の温度依存性は $\eta = \frac{1/\tau_r}{1/\tau}$ で与えられる。

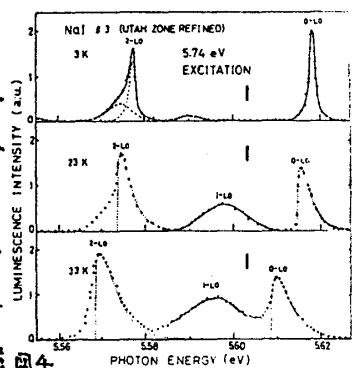
実験結果(図3)は低温で η が温度に比例して増大し、40K以上では指数函数的に減少する。40Kまでの η の増大は1s自由励起子発光の0-LO, 1-LO, 2-LO, 3-LO...線の強度の中、1-LO線強度が温度に比例して増大する結果である。このことは各発光成分の強度温度依



存性を測定して確認した。1-LO線が温度上昇と共にその強度を増大させる様子は図4にも現われている。この結果は1-LO過程の遷移確率が η が温度に比例して増大し、他の過程の遷移確率は温度によらないとする理論¹⁾と一致する。以上の結果から $1/\tau_r = \alpha + \beta T$ と書くことが出来る。実験結果を上との関係で解析し各過程の値を求めた(図3の実線)



結果を表Iに示す。但し η としてLOフォノンの周波数を用いた。 η , $1/\tau$, $1/\tau_{tr}$ の値は本来、試料に依存する量であるが、他の値も試料により多少変わるので、Utah大学でZone精製した結晶で得た値以外に Harshawの結晶で得た結果も表Iに示した。 $1/\tau_t$, $1/\tau_{tr}$ の値の決定は少し面倒である。これを求めるためにはSTE発光と不純物発光の量子収量が必要である。しか



表I	quantum yield η	E (meV)	α (s^{-1})	β ($K^{-1} \cdot s^{-1}$)	$1/\tau$ (s^{-1})	$1/\tau_t$ (s^{-1})	$1/\tau_{tr}$ (s^{-1})
NaI (Harshaw)	8×10^{-3}	40	4×10^6	1×10^5	5×10^8	$\sim 4 \times 10^7$	5×10^8
(Utah Z.R.)	2×10^{-2}	40	4×10^6	2×10^5	2×10^8	$\sim 4 \times 10^7$	2×10^8
KI (Harshaw)	7×10^{-5}	32	1×10^5	2×10^3	2×10^9	$\sim 4 \times 10^8$	$\sim 2 \times 10^9$
(Harshaw)	3×10^{-4}	33	1×10^5	2×10^3	4×10^8	$\sim 3 \times 10^8$	$\sim 1 \times 10^8$
(Utah)	2×10^{-4}	33	1×10^5	4×10^3	6×10^8	$\sim 4 \times 10^8$	$\sim 2 \times 10^8$
(Utah Z.R.)	1×10^{-3}	30	4×10^5	4×10^3	4×10^8	$\sim 4 \times 10^8$	$\sim 5 \times 10^7$
RbI (Harshaw)	1×10^{-3}	19	9×10^5	—	9×10^8	$\sim 7 \times 10^7$	$\sim 8 \times 10^8$
(Utah)	2×10^{-3}	21	6×10^5	—	3×10^8	$\sim 3 \times 10^7$	$\sim 3 \times 10^8$
(Utah Z.R.)	1×10^{-2}	17	4×10^6	—	5×10^8	$\sim 7 \times 10^7$	$\sim 4 \times 10^8$

し1s自由励起子

生成により近接

図4外、 η が可視域に生じるすべての発光帯を、そのいずれかにassignすることは容易ではない。特に不純物として同族イオン(例えば K^+ in RbI, Na^+ in KI)が含まれていると

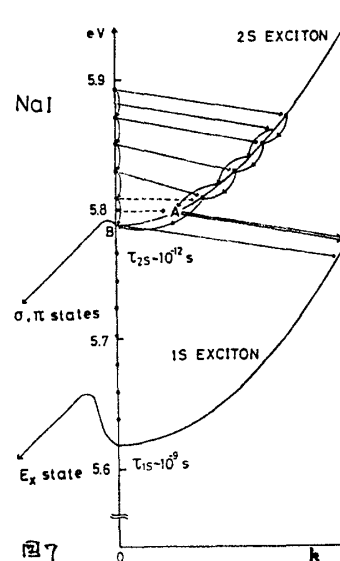
きは、これらイオンに *perturb* された STE 発光 (σ, π, E_x 発光によく似ている) が生じ、固有の σ, π, E_x 発光と区別が付きにくい。そのため STE 発光と、不純物発光の量子収量を決定する上で大きな障害になる。従って $1/\tau_t, 1/\tau_{tr}$ の値にはかなりの誤差が含まれていると思われる。一方 1S 自由励起子の寿命 τ の値は比較的正確で、 η の大きい結晶では約 10^9 s である。この値は励起子が格子振動と熱平衡になる上で十分に長いと思われる。両者が熱平衡状態にあることは図4の 0-LO, 2-LO 線の形が 15K 以上で Maxwellian であることから明らかであり両方の結果は一致する (各温度での Maxwell 分布は図4中に点線で示している)。一方 2S 自由励起子発光の量子収量の温度依存性から上と同様の解析をおこなった結果を表IIに示す。KI では $\tau \sim 10^{12}$ s であり、

NaI, RbI でも $1/\tau_r \sim 10^6$ s⁻¹ と仮定すれば、 η は $10^{11} \sim 10^{12}$ s になる。2S 励起子の短い寿命の原因は

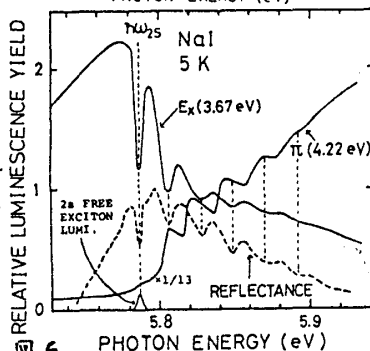
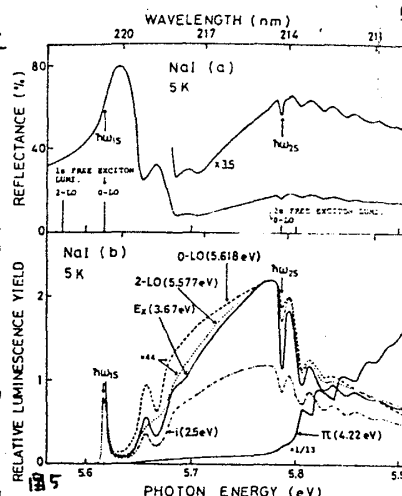
	η	E (meV)	$1/\tau_r$ (s ⁻¹)	$1/\tau$ (s ⁻¹)	$1/\tau_t$ (s ⁻¹)	$1/\tau_{sc}$ (s ⁻¹)
NaI (Utah Z.R.)	$\sim 10^{-5}$	~ 4	—	$10^{11} \sim 10^{12}$	—	—
KI (Harshaw)	3×10^{-5}	3	4×10^6	4×10^{11}	2×10^{11}	2×10^{11}
RbI (Utah Z.R.)	$\sim 10^{-5}$	~ 3	—	$10^{11} \sim 10^{12}$	—	—

自己束縛化に際してポテンシャル障壁が非常に小さいこと、及び 2S \rightarrow 1S 励起子散乱による。励起子の寿命が非常に短い場合、励起子の緩和過程は励起子が格子系と熱平衡になる前に完了する。このような励起子による効果 (ホット励起子効果) はアルカリハライドにおいては 2S 励起子において観測出来る。図5は NaI における 1S 自由励起子発光 (0-LO, 2-LO 線), π 発光, E_x 発光, 不純物発光の励起スペクトルである。2S 励起子吸収領域で LO フォノン間隔 (21 meV) の振動構造

が現われる (図6は拡大図)。1S 自由励起子発光, E_x 発光, 不純物発光に対する振動構造はすべて同じ (同位相) である。一方 σ 発光と π 発光に対しても同じ振動構造をもつ (但し NaI では σ 発光は観測されていない)。そして両グループ間では山と谷が大体連なっている。この構造を図7を使って説明する。2S 励起子バンドの底 $\hbar\omega_{2S}(k=0)$ から LO フォノンエネルギーの整数倍のエネルギーをもつ光 $\{\hbar\omega = \hbar\omega_{2S}(k=0) + n\hbar\omega_{LO}\}$ で



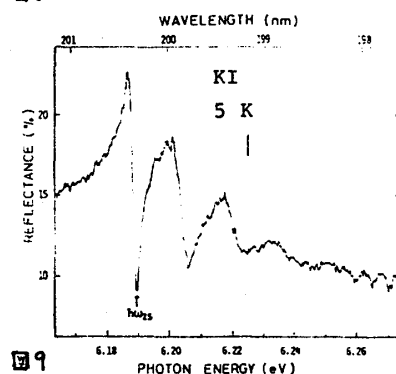
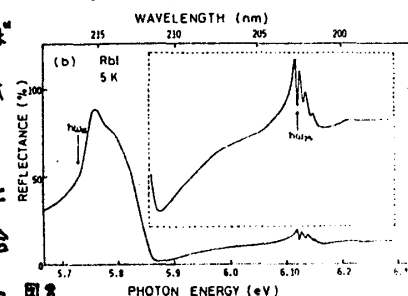
2S 励起子が創られると、その励起子は LO フォンをいくつか放出 (カスケード過程) してすみやかに $k=0$ 附近に緩和する。そこで熱平衡になる前に一部は自己束縛化して π または σ 発光になり、残りは 1S 励起子バンドに散乱されて 1S 自由励起子発光, E_x 発光, 不純物発光になる。次に A 点 (A 点のエネルギーは $\frac{1}{2}\hbar\omega_{LO}$ に対応する) から LO フォンエネルギーの整数倍のエネルギーをもつ光 $\{\hbar\omega = \hbar\omega_{2S}(k=0) + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_{LO}\}$ で 2S 励起子が創られると、カスケード過程で速かに A 点附近に緩和する。2S 励起子の自己束縛化は $k=0$ 附近で「起るの?」



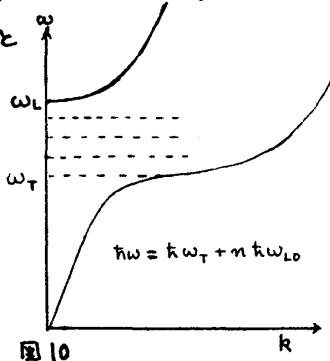
A 点附近に緩和した励起子が自己束縛化するためには音響フォノンとの散乱を繰り返して $k=0$ 附近まで緩和しなければならぬ。そのため自己束縛化して π 発光を出す割合は、この条件では、前の条件にくらべて少し小さくなり、 σ 励起子の寿命も少し長くなる。そして π 発光が減少する分だけ、1S 励起子状態への散乱、そして 1S 自由励起子発光, E_x 発光, 不純物発光を出す割合が増加する。即ちこの条件では、1S 励

起子発光, E_x 発光, 不純物発光に対する励起スペクトルには山が, π 発光の励起スペクトルには谷が現われる。一方前の条件では, これは逆に π 発光に対して山が, π 自由励起子発光等に対しては谷が現われる。2s 自由励起子発光が図の $k\omega_{2s}(k=0)$ の位置に現われる。このことは上記説明と Consistent である。上記モデルで, LOフォノン1個と $k=0$ 励起子1個を創る過程 ($n=1$ 過程) は禁制であるが, これに対応する π 発光に対するオス番目の山, 及び π 自由励起子発光等に対するオ2番目の谷が観測されている。これは励起子・音響フォノン散乱により $k = \left(\frac{2m\omega_{2s}}{\hbar} \right)^{1/2}$ の励起子と音響フォノン各1個創られる過程の確率が大いことを示すと思われる。2s 励起子に対する上記振動構造は, 2s 励起子がもし格子系と熱平衡になつていけば, 励起エネルギーの記憶は失われて, 現われることはない。それは寿命の長い π 励起子に対してこの様な構造が現われないことから明らかである。

次に2s 励起子吸収領域に現われる反射スペクトルについて述べる。図5, 6に示す様に反射スペクトルは2s 励起子領域で LOフォノンエネルギー間隔の振動構造をもつ。RbI, KI では図8, 9に示す様にこの振動構造は一層顕著である。その特徴は①反射の谷が鋭く, 谷と谷の間隔がほぼ等エネルギー間隔 ($\hbar\omega_{Lo}$) であるが山と山の間隔は等エネルギー間隔より少しおちる。特にオ1番目の山とオ2番目の山との間隔は $\hbar\omega_{Lo}$ よりかなり小さい。②2s 自由励起子発光がオ1番目の谷に現われる。③反射スペクトルの谷と π 自由励起子発光, E_x 発光, 不純物発光の励起スペクトルの谷は NaI, KI, RbI 共非常によく一致するが, 山と山の一致はよくない。又谷の中(鋭い)は反射スペクトルの方がはるかに鋭い。更に π , π 発光の励起スペクトルの形状との不一致は一層大きい。Baldini²⁾等は KI で同様の反射スペクトルを観測し, そのオ1番目の山を2s 励起子バンドの底への直接遷移, 続くオ2, オ3...の山を1-LO, 2-LO...フォノンサイドバンドと説明した。しかしこの説明では禁制であるべき1-LO線が観測されておらず, 2s 自由励起子発光がオ1番目の山ではなくオ1番目の谷に現われること, 更に図9の反射形状等をこのモデルで説明することは困難である。一方反射スペクトルの振動構造と, 励起スペクトルの振動構造の比較的良好な対応関係から, 反射スペクトルにホット励起子効果が反映している可能性もなくはないが, 主には次に述べる励起子・LOフォノン複合体によると考えた方がよい様に思う。RbI, KI の π 励起子吸収領域の反射スペクトルは図8の如く中々広い L-T 分裂の間に, ほぼ全反射域があり, ほとんど構造がない。しかし両物質の2s 励起子領域では L-T 分裂向の全反射域に鋭い, いくつかの $\hbar\omega_{Lo}$ 間隔の谷が現われる。もしこの全反射域に不連続な許容状態が出来る(図10)とそのエネルギーのところで反射率は小さくなる。この許容状態として励起子・LOフォノン複合体を考へることが出来る。即ち $\hbar\omega = \hbar\omega_{2s}(k=0) + n\hbar\omega_{Lo}$ のところに



反射の谷が現われ, 励起スペクトルの構造と対応はつくが, 原因は異なる。



- 1) B. Segall and G.D. Mahan: Phys. Rev. 171(1968)935.
- 2) G. Baldini, A. Bosacchi and B. Bosacchi: Phys. Rev. Letters 15(1969)846.